

PCT/JP02/13451

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10.02.03

REC'D 03 MAR 2003

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月14日

出願番号

Application Number:

特願2002-069569

[ST.10/C]:

[JP2002-069569]

出願人

Applicant(s):

旭化成株式会社

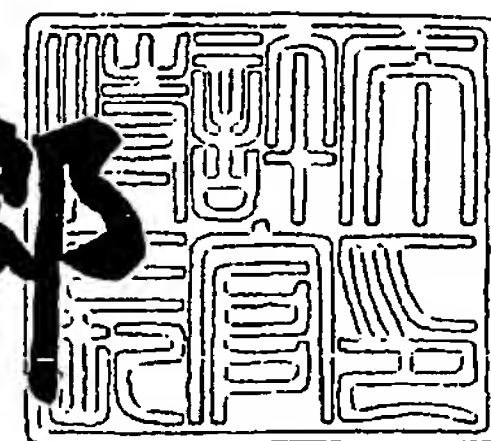
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3107303

【書類名】 特許願

【整理番号】 14P308

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 2/26

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 谷口 龍

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 加藤 仁一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【ブルーフの要否】 要

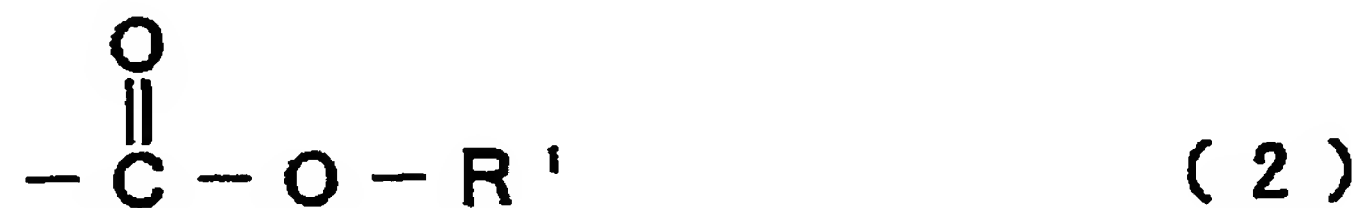
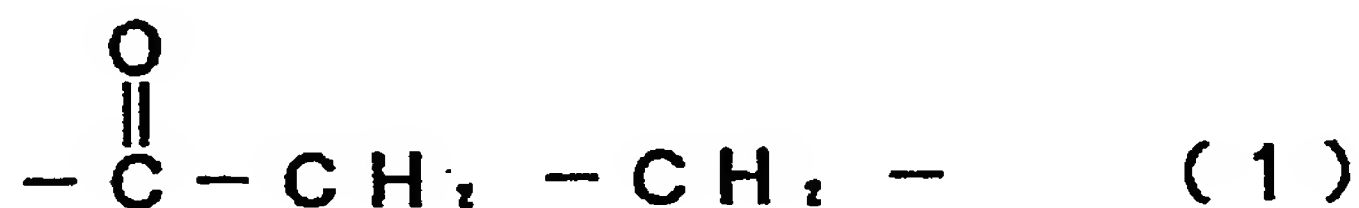
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリケトンおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繰り返し単位の 95～100 モル%が下記式 (1) で示される 1-オキソトリメチレンであり、かつ、極限粘度が 2.5～20 dl/g であるポリケトンであって、Pd 元素の含有量が 0～20 ppm であり、かつ、末端構造が下記式 (2) で示されるアルキルエステル基 (末端基 A) および下記式 (3) で示されるアルキルケトン基 (末端基 B) から構成され、末端基 A/末端基 B の当量比が 0.1～3.0 であることを特徴とするポリケトン。

【化 1】



(但し式中、 R^1 は炭素数 1～6 の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数 2～10 の有機基である。)

【請求項 2】 末端基 A/末端基 B の当量比が 0.2～2.5 であり、Pd 元素の含有量が 0～10 ppm であることを特徴とする請求項 1 記載のポリケトン。

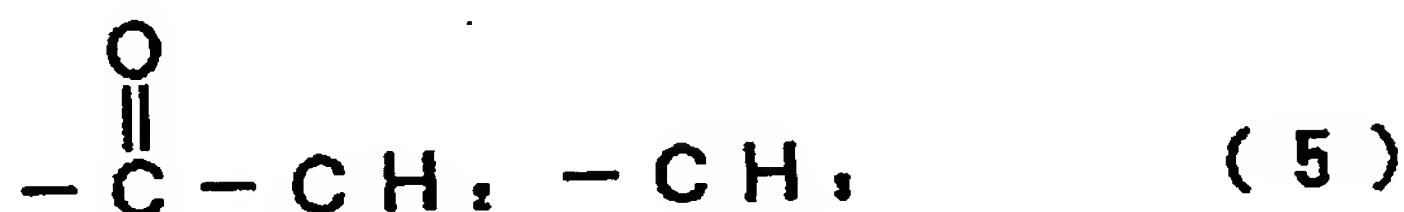
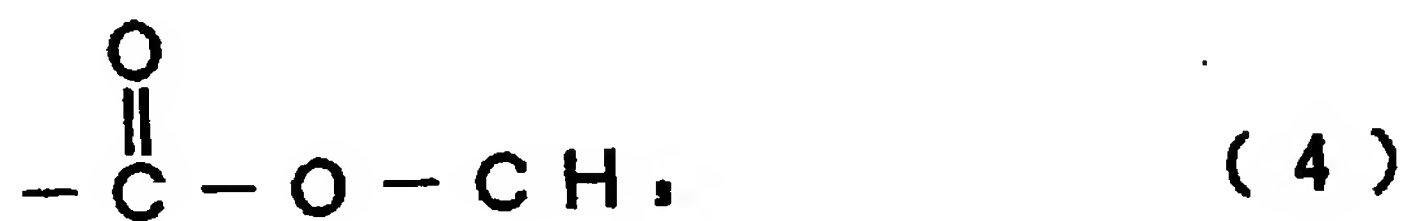
【請求項 3】 末端基 A/末端基 B の当量比が 0.5～2.0 であり、Pd 元素の含有量が 0～5 ppm であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリケトン。

【請求項 4】 繰り返し単位が実質的に 1-オキソトリメチレンのみであり、かつ、極限粘度が 3.5～10 dl/g であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリケトン。

【請求項 5】 末端基 A が下記式 (4) で示されるメチルエステル基、末端

基 B が下記式 (5) で示されるエチルケトン基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリケトン。

【化 2】



【請求項 6】 カルボン酸末端基量が 0 ~ 10 ミリ当量 / kg であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリケトン。

【請求項 7】 繰返し単位の 95 ~ 100 モル % が式 (1) で示される 1-オキシトリメチレンであり、かつ、極限粘度が 2.5 ~ 20 dl / g であるポリケトン成形体であって、末端基 A / 末端基 B の当量比が 0.1 ~ 3.0 であり、かつ、Pd 元素の含有量が 20 ppm 以下であることを特徴とするポリケトン成形体。

【請求項 8】 成形体が繊維であることを特徴とする請求項 7 記載のポリケトン成形体。

【請求項 9】 請求項 7 または 8 記載のポリケトン成形体を少なくとも一部に使用することを特徴とするポリケトン製品。

【請求項 10】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を共重合させ、極限粘度が 2.5 ~ 20 dl / g であるポリケトンを製造する方法であって、下記 (a) ~ (c) の化合物からなる触媒組成物および下記 (d) の添加剤を、下記 (e) の重合溶剤の存在下で、下記 (g) ~ (i) の条件下で反応させることを特徴とするポリケトンの製造方法。

- (a) 酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトネートの群から選ばれる少なくとも 1 種のパラジウム化合物
- (b) 1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン、1, 2-ビス [{ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} メチル] ベンゼン、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-

フェニル) ホスフィノ} プロパンの群から選ばれる少なくとも1種のリン二座配位子

- (c) 硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸の群から選ばれる少なくとも1種の酸
- (d) ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンの群から選ばれる少なくとも1種のキノン
- (e) メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの群から選ばれる少なくとも1種のアルコールを20容量%以上含有する重合溶剤
- (f) 重合温度：75～200℃
- (g) 重合圧力：7～30MPa
- (h) 反応容器内の一酸化炭素/エチレン性不飽和化合物のモル比率：1/1～1/10
- (i) 重合時間：1～24時間

【請求項11】 化合物(b)～(d)のパラジウム化合物(a)に対する使用量が、リン二座配位子(b)が1～5倍モル量、酸(c)が5～500倍モル量であり、キノン類(d)が50～500倍モル量であることを特徴とする請求項10記載のポリケトンの製造方法。

【請求項12】 酸が硫酸であり、かつ、重合溶剤が0.05～20容量%の水を含有することを特徴とする請求項10または11記載のポリケトンの製造方法。

【請求項13】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を共重合させ、極限粘度が2.5～20dl/gであるポリケトンを経製造する方法であって、重合反応終了後に、

- (1) 反応により得られたポリケトン懸濁液を液体成分を15～50質量%含有する湿潤ポリケトン粉体と液体成分に分離する工程、
 - (2) 重合溶剤に用いた溶媒の少なくとも1種の溶媒を用いて湿潤ポリケトン粉体を洗浄する工程、
- の2つの工程を順次2回以上繰り返すことを特徴とする請求項10～12のいずれ

れか一項に記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 1 4】 反応により得られた湿潤ポリケトン粉体を水を含有する溶媒にて洗浄することを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の記載のポリケトンの製造方法。

【請求項 1 5】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を共重合させ、極限粘度が $2.5 \sim 20 \text{ dl/g}$ であるポリケトンを製造する方法であって、下記 (1) ～ (3) の少なくとも一部を回収し、再度反応容器内で反応に用いることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のポリケトンの製造方法。

(1) 反応容器より取り出された未反応の一酸化炭素およびエチレン性不飽和化合物

(2) 反応により得られたポリケトン懸濁液から分離された液体成分、および、ポリケトン懸濁液の洗浄に用いた洗浄溶媒

(3) 上記 (2) の溶剤を溶剤の沸点以上の温度で加熱して高沸点留分中のパラジウム化合物

【請求項 1 6】 一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物を共重合させ、極限粘度が $2.5 \sim 20 \text{ dl/g}$ であるポリケトンを製造する方法であって、重合活性が $20 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上であり、かつ、重合活性と重合時間 (hr) の積で表される触媒効率 (kg/g-Pd) が 5 0 以上であることを特徴とするポリケトンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は優れた熱安定性および耐薬品性を有し、長期保管時の品質の安定性、高温下、湿熱下での加工性、無機塩溶剤中でのドーブの安定性に優れるポリケトンおよびその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一酸化炭素由来の繰り返し単位とエチレン性不飽和化合物由来の繰り返し単位が実質的に交互に連結した構造のポリケトンは、機械的性質及び熱的性質に優れ

、耐摩耗性、耐薬品性、ガスバリア性も高く、さまざまな分野への展開が期待される。例えば、高強度、高耐熱性の樹脂や繊維、フィルムとして有効な材料であり、特に極限粘度が 2.5 dl/g 以上の高分子量のポリケトンを用いた場合には、極めて高い強度、弾性率を有する繊維やフィルムを得ることが可能となり、ベルト、ホースやタイヤコード等のゴム補強材や、コンクリート補強材等、建築材料や産業資材用途に適した材料である。

【 0 0 0 3 】

エチレンと一酸化炭素からなる繰り返し単位を主体とするポリケトンは、 200°C 以上の高い融点を有するが、長時間の加熱によって三次元架橋等の熱変性が起こり、流動性の消失による成形加工性が低下したり、融点の低下による成形体の機械的、熱的性能が劣化する問題があった。

また、高強度繊維やフィルムを成形する方法として、ポリケトンを塩化亜鉛等の無機溶媒に溶解して成形する湿式成形法が知られているが（例えば、国際公開 $99/18143$ 号パンフレット、国際公開 $00/09611$ 号パンフレット等）、この場合においても、ポリケトンが溶解したドープを長時間加温することによって、ポリケトンの熱変性が起こり、ドープの流動性や紡糸性の低下等の加工性の悪化や、得られる繊維、フィルムの機械的特性が低下する問題があった。

【 0 0 0 4 】

このようなポリケトンの熱劣化に対する改善策として、ポリケトン中に残存するパラジウム（Pd）量を 20 ppm 以下まで低減する技術が知られている（例えば、欧州特許 285218 号明細書、米国特許 4855400 号明細書、米国特許 4855401 号明細書）。ポリケトンに残存する Pd 量の低減は、ポリケトンの耐熱性改善に効果があるものの、これらの文献で公開されている技術は、通常の重合法で得られたポリケトンを、トリフェニルホスフィンやトリエチルアミン、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン等の化合物で長時間の触媒抽出処理を行う方法であり、洗浄設備および洗浄、抽出溶媒のコストを考慮すると、工業的には実用可能な技術ではなかった。また、これらの文献では、ポリケトンの末端構造については全く言及していないが、本発明者らの検討では、この文献記載の重合法では、末端構造はアルキルエステル/アル

キルケトン末端基比率が3を超えるものしか出来ない方法であり、パラジウム量と末端構造の両者を満足する技術ではなかった。

【0005】

長時間の抽出処理を行うことなくポリケトン中のPd量を低減するには、少量のPdで多量のポリケトンを製造すること、すなわち、高い重合活性で長時間の重合を行うことが必要である。高重合活性の重合法としては、これまでいくつかの技術が知られている。例えば、特開平1-201333号公報、特開平2-115223号公報、国際公開00/68296号パンフレット、国際公開01/02463号パンフレット等では、 20 kg/g-Pd/hr を超える非常に高い重合活性での重合技術が開示されている。しかしながら、これらの文献で公開されている高重合活性($20\text{ kg/g-Pd}\cdot\text{hr}$ 以上)の重合法で得られたポリケトンは、いずれも極限粘度が 2.5 dl/g 未満であり、高強度の繊維やフィルム用途へ展開するには不十分な技術であった。

【0006】

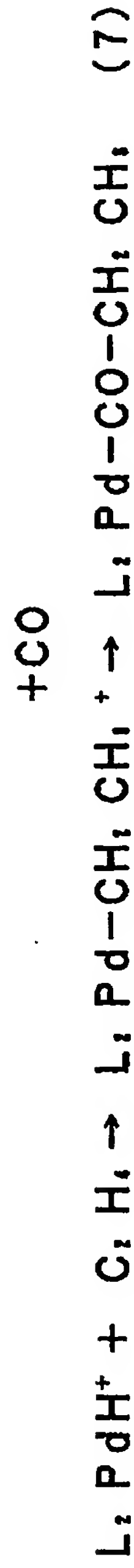
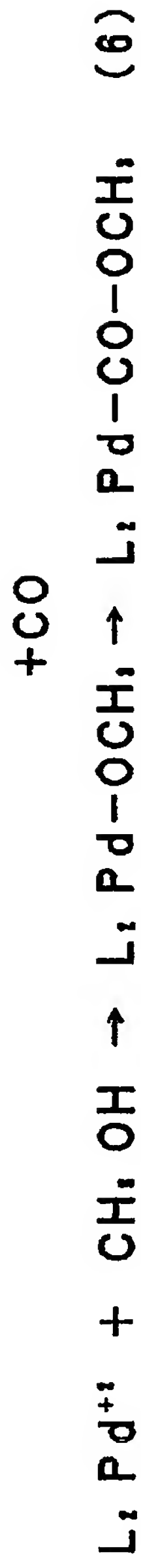
一方、ポリケトンの末端構造と耐熱性の関係についてはこれまで一切知られておらず、例えば、特開平2-16155号公報においては、ポリケトンの特性が末端基構造に依存することはないと記載されているなど、末端構造の制御によってポリケトンの耐熱性を向上させる技術については一切検討されていない。

ポリケトンの末端構造は、重合に用いる溶媒の種類によって変化することが知られており、Chem. Rev. (1996), 96, 663-681では、メタノール中でのポリケトンの重合反応において、以下の機構〔式(6)～式(11)〕が提唱されていて、アルキルエステル末端〔式(6)、(10)〕およびアルキルケトン末端〔式(7)、(11)〕が生成することが示されている。なお、化学式中 L_2 はリン二座配位子を、 Pol はポリケトン重合体分子鎖を表すものである。

【0007】

【化 3】

(開 始 反 応)



(成 長 反 応)



(停 止 反 応)



【 0 0 0 8 】

また、特開昭 5 9 - 1 9 7 4 2 7 号公報においては、リン配位子として 1, 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパンを用いて、各種の重合溶媒を用いた場合の末端構造およびその比率が記載されている。例えば、メタノールやエタノール等のアルコールを用いる場合にはアルキルエステル末端およびアルキルケトン末端が、また、エチレングリコール等のグリコールを用いる場合にはアルコール末端およびアルキルケトン末端が、テトラヒドロフランやアセトン等の非プロトン性極性溶媒を用いる場合にはアルキルケトン末端のみが生成することが開示されている。

【 0 0 0 9 】

さらに、この文献ではアルキルエステル末端が生成する場合、アルキルエステル末端 (末端基 A) / アルキルケトン末端 (末端基 B) の当量比が 1 / 1 ではなく、0. 0 9 / 1 ~ 1. 0 4 / 1 の比率となることが記載されている。しかしながら、この文献のポリケトンにはリン配位子として 1, 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパンを用いた重合法で製造されたものであるため、工業的な反応速度で極限粘度が 2. 5 d l / g 以上の高分子量のポリケトンを製造することは出来ない。例えば、この文献の実施例で示された末端基 A および末端基 B を有するポリケトンは、数平均分子量が 2 5 0 ~ 7 5 0 0 である。分子量分布 (M_w / M_n) を一般的なポリマーの値である 3. 3 として、文献 (例えば、特開平 4 - 2 2 8 6 1 3 号公報) に記載されている式 ($\text{極限粘度} = 1. 0 \times 10^{-4} \times M_w^{0.85}$) を用いて極限粘度を計算すると、この実施例に記載のポリケトンの極限粘度は 0. 0 3 ~ 0. 5 4 と全く不十分なものである。本発明者らの検討では、リン配位子として 1, 3 - ビス {ジ (2 - メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパンを用いると、工業的な反応速度で高分子量のポリケトンが得られるようになるが、この場合には、通常の重合条件で製造されたポリケトンでは、末端基 A / 末端基 B の当量比が 3 を超える大きなものしか得られない。

また、この文献のポリケトンは重合活性が非常に低く、重合活性と重合時間の積 (触媒効率) から計算される理論含有 P d 量は 1 0 0 p p m 以上と非常に多量のパラジウムを含有するものであった。

【0010】

ポリケトン中のPd量と末端基構造の両者を満足しうる技術としては、Polymer, 42 (2001) 6283-6287において、アセトン溶媒中で重合したポリケトンを、2, 4-ペンタンジオンで抽出処理し、含有Pd量が20ppm以下とすることで耐熱性が向上することが開示されている。このポリケトンは重合溶媒にアルコールを使用していないため、末端構造はアルキルケトンのみであると予想される。ポリケトンの耐熱性の観点からはアルキルケトンのみからなる末端構造を有するポリケトンが好ましいが、重合溶媒として非プロトン性極性溶媒のみを用いる重合法（すなわちアルキルエステル末端が0となる重合法）は、重合活性が非常に低く、生産性、コストの観点から工業的に採用することが出来ない問題があった。

以上のように、残存Pd量が少なく、かつ、アルキルエステル末端基比率が小さい構造を有し、優れた耐薬品性、耐熱性、機械的特性を発現可能であり、かつ、商業的な価格で生産可能なポリケトンはこれまで見出されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、高い分子量および融点を有し、かつ、耐熱性および無機塩溶剤中での安定性に優れるポリケトンを生産性よく安価に提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

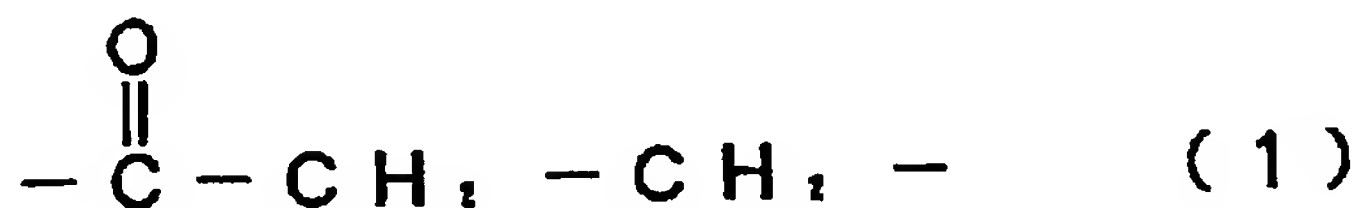
本発明者らは、上記課題を達成すべく、高分子量かつ高融点のポリケトンの製造条件および得られるポリケトンの構造の制御による耐熱性の改善について研究を重ね、ポリケトン中のPdの含有量を低減すること、および、ポリケトンの末端構造を特定の比率にすること、がその解決策となり得ることを見出し、更に検討を進めて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、繰り返し単位の95～100モル%が下記式（1）でしめされる1-オキソトリメチレンであり、かつ、極限粘度が2.5～20dl/gであるポリケトンであって、Pd元素の含有量が0～20ppmであり、かつ、末端構造が下記（2）で示されるアルキルエステル基（末端基A）および下記（

3) で示されるアルキルケトン基 (末端基 B) から構成され、末端基 A / 末端基 B の当量比が 0. 1 ~ 3. 0 であることを特徴とするポリケトンである。

【0 0 1 3】

【化 6】



(但し式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数 2 ~ 10 の有機基である。)

【0 0 1 4】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリケトンは、繰返し単位の 95 ~ 100 モル% が前記式 (1) で表される 1-オキソトリメチレンであることが必要である。1-オキソトリメチレンの割合が 95 モル% 未満では、結晶性が大きく低下し、高強度で高融点のポリケトン成形体を得ることが困難となる。1-オキソトリメチレンの割合は高いほど、得られるポリケトン成形体の強度、弾性率、融点に優れ、その好ましい割合は 97 モル% 以上、特に好ましくは 100 モル% である。

【0 0 1 5】

1-オキソトリメチレン以外の繰返し単位には特に制限はなく、一酸化炭素とエチレン以外のエチレン性不飽和化合物とが結合してなる単位が一般的である。エチレン性不飽和化合物としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン等のアルケニル芳香族化合物；シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン等の環状オレフィン；塩化ビニル等のハロゲン化

ビニル；エチルアクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル酸エステル等を挙げることができる。これらの一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物由来の繰り返し単位は、単独又は複数種の混合物であってもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明のポリケトンの極限粘度は、低すぎると高強度の物性が得られないことから、2.5 dl/g 以上であることが必要である。また、極限粘度が高すぎる場合には成形性、溶剤への溶解性、生産性が低下することから 20 dl/g 以下であることが必要である。得られる成形体の物性および工程通過性、生産性の観点から、より好ましくは 3.5 ~ 10 dl/g、特に好ましくは 4 ~ 8 dl/g である。

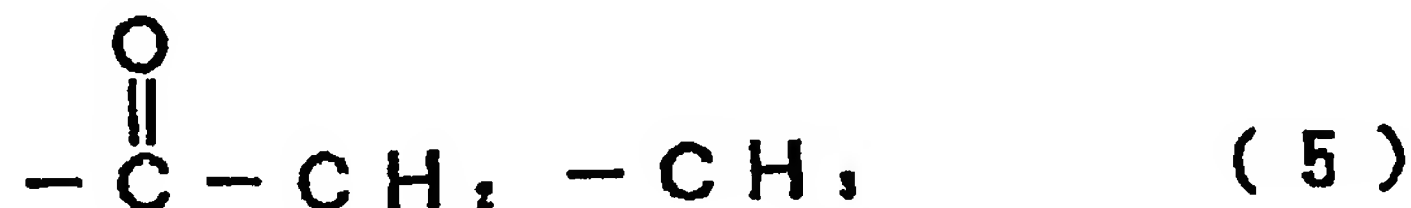
【 0 0 1 7 】

本発明のポリケトンには、Pd 元素の含有量が 20 ppm 以下であることが必要である。Pd 元素の含有量が 20 ppm を超える場合、溶融成形時の溶融粘性の上昇、溶剤に溶解した際のドープ粘性の上昇等の工程通過性が悪化するばかりか、最終的に得られるポリケトン成形体にも Pd 元素が残存してしまうため、成形体の耐熱性も悪くなる。このため、工程通過性、最終製品の耐熱性の観点から、ポリケトン中の Pd 元素の含有量は少なければ少ないほど好ましく、より好ましくは 10 ppm 以下、さらに好ましくは 5 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm である。

【 0 0 1 8 】

本発明のポリケトンは、下記の式（4）で示されるアルキルエステル基（末端基 A）および下記の式（5）で示されるアルキルケトン基（末端基 B）の 2 種類の末端基を有する。

【化 7】



(但し式中、 R^1 は炭素数1～6の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数2～10の有機基である。)

【0019】

末端基Aは、一酸化炭素に重合溶剤であるアルコールが反応して生成する末端基であり、末端基Aを構成するアルキル基(R^1)の炭素数は、重合溶剤に用いたアルコールの炭素数に対応したものとなる。本発明においては、 R^1 の炭素数は1～6であることが必要である。 R^1 の炭素数が7以上の場合、すなわちそれは重合溶剤に炭素数が7以上のアルコールを用いることを意味し、その場合、高い重合活性でのポリケトンの重合が困難となり、Pd量の少ないポリケトンを製造するには極めて長時間の反応が必要となる問題や、懸濁液の粘度が上昇し均一な攪拌が困難になる等の問題が生じ、生産性、コスト、品質の観点から採用出来ない。重合活性および希釈剤のコストの観点から、 R^1 の炭素数は、より好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2、特に好ましくは1である。炭素数が1～6の範囲であれば、 R^1 の構造は直鎖状でも分岐を有していても、あるいは環状であってもよく、鎖長や形状の異なる基が複数種混在していてもよい。

【0020】

末端基Bは、一酸化炭素に共重合相手であるエチレン性不飽和化合物が反応して生成する末端基であり、末端基Bを構成する有機基(R^2)は、重合に用いたエチレン性不飽和化合物に対応したものとなる。本発明において R^2 は、そのほとんどがエチレン由来のエチル基であるが、エチレン以外のエチレン性不飽和化合物を共重合する場合には、その化合物由来の末端基が生成する。その場合、 R^2 は、炭素数が2～10の有機基であることが必要である。炭素数2～10の有機基としては、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘプチレン基、フェニル基、ベンジル基等の炭化水素が挙げられ、これらの炭化水素の一部もしくは全部、あるいは水素原子の一部もしくは全部がエステル基、エーテル基、カルボニル基、アミノ基、アミド基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。有機基の炭素数が10を超える場合、得られるポリケトンの結晶性の低下が起こり、耐熱性が低下する。このため、 R^2 の炭素数は、より好ましくは2～6、さらに好ましくは2～3、特に好ましくは2である。

【 0 0 2 1 】

また、全末端基の 2 0 モル % 以下であれば、カルボン酸末端基やアルコール末端基等の末端基 A および末端基 B 以外の末端を有していてもよい。カルボン酸末端基を含有する場合には、カルボン酸末端基量が多いとポリケトンの耐熱性が低下し、成形時や使用時の熱劣化が起こりやすくなるため、ポリケトン中のカルボン酸末端基量としては、好ましくは 1 0 ミリ当量 / k g 以下、より好ましくは 5 ミリ当量 / k g 以下、特に好ましくは 0 ミリ当量 / k g である。

【 0 0 2 2 】

本発明においては、末端基 A / 末端基 B の当量比が 0 . 1 ~ 3 . 0 であることが必要である。末端基 A / 末端基 B の比率が小さいほど、ポリケトンの耐熱性、や加熱下の耐薬品性が高くなる。具体的には、塩化亜鉛水溶液等の金属塩溶剤に溶解した際に、溶液粘度が経時的に上昇する問題が起こりにくくなり、最終的に得られる成形体に残存する亜鉛やカルシウム等の金属の量が少なくなる等の効果があり、湿式成形の工程安定性に優れ、安定した品質の成形体を得られるというメリットがある。耐熱性の末端基 A / 末端基 B の比率は、耐薬品性、耐熱性の観点から小さければ小さいほど好ましいが、末端基 A / 末端基 B の当量比が 0 . 1 未満の場合、以下のような生産性、コストの問題を内包する。

【 0 0 2 3 】

すなわち、末端基 A / 末端基 B の当量比が 0 . 1 未満となるポリケトンを重合するには、重合溶媒中の炭素数 1 ~ 6 のアルコール量を微量にすること、あるいは、反応時に一酸化炭素に対してエチレンを大過剰に加えることが必要となるが、このような条件では高い重合活性でポリケトンを製造することが困難であるため、Pd 含有量の低いポリケトンを得るには長時間の重合や重合後の洗浄、抽出が必要となり、生産性が著しく低下してしまう。末端基 A / 末端基 B の比率が 3 . 0 を超える場合、長期の熱処理や溶剤中での溶解によって三次元架橋によるポリマー変性や加工性の低下等の問題が生じやすくなる。耐熱性および耐薬品性、生産性、コストの観点から、末端基 A / 末端基 B の比率は、好ましくは 0 . 2 ~ 2 . 5 , より好ましくは 0 . 5 ~ 2 . 0 である。

なお、ポリケトンの末端基の比率は、公知の方法 ($^1\text{H-NMR}$ 法) によって

観察されるアルキルエステル末端由来のピークおよびアルキルケトン末端基由来のピークの面積の比率より求めることが出来る。

【 0 0 2 4 】

本発明のポリケトンの融点は、成形体とした際の耐熱性の観点から、 220°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 240°C 以上、さらに好ましくは 250°C 以上である。

また、ポリケトン中には重合触媒に用いたリン化合物や酸が残存する。これら化合物の残存量が多い場合、ポリケトンの保管時の劣化や着色等の問題が起こるばかりか、成形加工時や成形体の耐熱性の低下や着色の問題が生じる。このため、ポリケトン中のリン元素の量は、好ましくは 20 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 、さらに好ましくは 5 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm である。また、酸として硫酸やメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のイオウ元素を含む場合には、ポリケトン中のイオウ元素の量は、好ましくは 20 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 以下、さらに好ましくは 5 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm である。

【 0 0 2 5 】

本発明のポリケトンの形状には特に制限はなくどのような形態であってもよいが、懸濁重合法で製造した場合には粒子状あるいはフレーク状で得られ、溶剤への溶解性の観点から粒子状であることが好ましい。粒子の大きさや形状についても特に制限はないが、取り扱い性や溶剤への溶解性の観点から、平均粒径は $0.01\sim 2\text{ mm}$ が好ましく、 $0.1\sim 1\text{ mm}$ がさらに好ましい。粒子形状は球状が特に好ましい。

また、貯蔵性や運搬性の観点からは嵩密度は高いほど好ましく、また溶剤への溶解性の観点からは嵩密度は低い方が好ましい。運搬性および溶解性のバランスから、嵩密度は $20\text{ g}/100\text{ ml}\sim 50\text{ g}/100\text{ ml}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $25\text{ g}/100\text{ ml}\sim 45\text{ g}/100\text{ ml}$ 、特に好ましくは $30\text{ g}/100\text{ ml}\sim 40\text{ g}/100\text{ ml}$ である。

また、本発明のポリケトンには必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶

核剤、界面活性剤などが含まれていても良い。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリケトンには、加工時や使用時の熱安定性に優れ、成形体として多様な分野に展開可能である。本発明において成形体とは、繊維、フィルム、棒、ブロック、球、筒、鍋状物、布、織編物、シート、多層積層物等のポリケトンからなる人工物を意味する。

本発明のポリケトンから成形されてなる成形体は、機械的特性、熱的特性および耐熱性の観点から、繰返し単位の 95 ～ 100 モル % が 1-オキソトリメチレンであり、かつ、極限粘度が 2.5 ～ 20 d l / g であるポリケトン成形体であって、末端基 A / 末端基 B の当量比が 0.1 ～ 3.0 であり、かつ、Pd 元素の含有量が 20 p p m 以下であることが必要である。

ポリケトン成形体を構成するポリケトンの 1-オキソトリメチレンの割合が 95 モル % 未満では、結晶性が大きく低下し、高強度で高融点のポリケトン成形体を得ることが困難となる。1-オキソトリメチレンの割合は高いほど、得られるポリケトン成形体の強度、弾性率、融点に優れ、その好ましい割合は 97 モル % 以上、特に好ましくは 100 モル % である。

【 0 0 2 7 】

1-オキソトリメチレン以外の繰返し単位には特に制限はなく、一酸化炭素とエチレン以外のエチレン性不飽和化合物とが結合してなる単位が一般的である。エチレン性不飽和化合物としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィン；スチレン、 α -メチルスチレン等のアルケニル芳香族化合物；シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン等の環状オレフィン；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；エチルアクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル酸エステル等を挙げることができる。これらの一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物由来の繰返し単位は、単独又は複数種の混合物であってもよい。

ポリケトン成形体の極限粘度は低すぎると高強度の物性が得られないことから 2.5 d l / g 以上であることが必要である。また、極限粘度が高すぎる場合に

は加工性、生産性が低下し、コストが増大することから、 20 dl/g 以下であることが必要である。成形体の物性および工程通過性、生産性の観点から、より好ましくは $3.5 \sim 10 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは $4 \sim 8 \text{ dl/g}$ である。

【0028】

本発明のポリケトン成形体は、Pd元素の含有量が 20 ppm 以下であることが必要である。Pd元素の含有量が 20 ppm を超える場合、工程通過性が悪く、成形体の耐熱性も悪くなる。このため、ポリケトン成形体中のPd元素の含有量は少なければ少ないほど好ましく、より好ましくは 10 ppm 以下、さらに好ましくは 5 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm である。

また、ポリケトン成形体を塩化亜鉛等の濃厚金属塩溶液に溶解してから成形を行う場合には、溶剤の金属が成形体中に残存することがある。これら残存金属はポリケトン成形体の耐熱性や機械的物性に悪影響を及ぼすため、残存量は少ないほど好ましい。具体的には、Zn元素は好ましくは 50 ppm 以下、より好ましくは 20 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm であり、Ca元素の場合は、好ましくは 50 ppm 以下、より好ましくは 20 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm である。

【0029】

本発明においては、ポリケトン成形体中の末端基A／末端基Bの当量比が $0.1 \sim 3.0$ であることが必要である。末端基A／末端基Bの比率が小さいほど、ポリケトン成形体の耐熱性や加熱下の耐薬品性が高くなる。末端基A／末端基Bの比率は、耐薬品性、耐熱性の観点から小さければ小さいほど好ましいが、この比率が 0.1 より小さいと生産性が著しく低下してしまう。また、末端基A／末端基Bの比率が 3.0 を超える場合、長期の熱処理や溶剤中での溶解によって三次元架橋によるポリマー変性や加工性の低下等の問題が生じやすくなる。耐熱性および耐薬品性、生産性、コストの観点から、末端基A／末端基Bの比率は、好ましくは $0.2 \sim 2.5$ 、より好ましくは $0.5 \sim 2.0$ である。

また、全末端基の 20 mol\% 以下であれば、カルボン酸末端基やアルコール末端基の末端基Aおよび末端基B以外の末端基を有していてもよい。カルボン酸基を含有する場合には、カルボン酸末端基量が多いとポリケトン成形体の耐

熱性が低下するため、ポリケトン成形体中のカルボン酸末端基量としては、好ましくは10ミリ当量/kg以下、より好ましくは5ミリ当量/kg以下、特に好ましくは0ミリ当量/kgである。

【0030】

本発明のポリケトン成形体の具体的な特性としては、例えば、繊維として用いる場合、その機械的特性としては、強度が好ましくは10cN/dtex以上、より好ましくは12cN/dtex以上、特に好ましくは15cN/dtex以上、初期弾性率は好ましくは200cN/dtex以上、より好ましくは300cN/dtex以上、特に好ましくは350cN/dtex以上であることが望ましく、熱的特性としては、融点が240℃以上、より好ましくは250℃以上、特に好ましくは260℃以上であることが望ましい。このような繊維、フィルム等の成形体は、衣料用途、ゴムや樹脂・セメント・光ファイバー等の補強材料、電子材料、電池材料、土木資材、医療用資材、生活資材、漁獲資材、包装資材等の幅広い用途に適用することが出来る。

【0031】

次に、本発明のポリケトンの製造法について説明する。

本発明のポリケトンの製造法は特に限定されないが、簡易なプロセスで工業的効率的に製造するという観点から、高い重合活性であることが必要である。

以下に好ましい製造方法について詳述する。

本発明のポリケトンは、下記(a)～(c)の化合物からなる触媒組成物および下記(d)の添加剤を、下記(e)の重合溶剤の存在下で、下記(g)～(i)の条件下で反応させることで得ることが出来る。

(a) 酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトネートの群から選ばれる少なくとも1種のパラジウム化合物

(b) 1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパン、1, 2-ビス [{ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} メチル] ベンゼン、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル) ホスフィノ} プロパンの群から選ばれる少なくとも1種のリン二座配位子

(c) 硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸の群から選ばれ

る少なくとも1種の酸

【0032】

(d) ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンの群から選ばれる少なくとも1種のキノン類

(e) メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールの群から選ばれる少なくとも1種のアルコールを20容量%以上含有する重合溶剤

(f) 重合温度：75～200℃

(g) 重合圧力：7～30MPa

(h) 反応容器内の一酸化炭素／エチレン性不飽和化合物のモル比率：1／1～1／10

(i) 重合時間：1～24時間

【0033】

ポリケトンの重合に用いる触媒は、触媒金属(a)、配位子(b)、酸(c)からなる触媒組成物である。

ポリケトンの重合に用いる触媒金属(a)は、高分子量のポリケトンが得られること、および、高い重合活性が得られることから、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトネートの群から選ばれる少なくとも1種のパラジウム化合物であることが必要である。これらのパラジウム化合物は単独又は数種類を混合して用いてもよい。触媒の安定性、重合活性の観点から酢酸パラジウムが特に好ましい。

【0034】

また、触媒金属の配位子(b)としては、高分子量のポリケトンが高い重合活性で得られるという観点から、1,3-ビス{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}プロパン、1,2-ビス[{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}メチル]ベンゼン、1,3-ビス{ジ(2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニル)ホスフィノ}プロパンの群から選ばれる少なくとも1種のリン二座配位子であることが必要である。これらのリン二座配位子は単独又は数種類を混合して用いてもよい。得られるポリケトンの分子量、配位子の合成コストの観点から1,3-ビス{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}プロパンが特に

好ましい。

【 0 0 3 5 】

酸 (c) としては、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸の群から選ばれる少なくとも1種の酸化合物が必要である。これらの酸化合物は単独又は数種類を混合して用いてもよい。重合溶剤に特定量の水を添加した場合には、極めて高い重合活性が得られるという観点から硫酸が特に好ましい。

パラジウム化合物 (a) の使用量は、液相で重合する場合、反応器の液相 (重合溶剤) の容量1リットル当たり0.01~10000マイクロモルが好ましく、より好ましくは、0.1~1000マイクロモルである。リン二座配位子 (b) の量は、パラジウム化合物 (a) 1モル当たり、好ましくは、0.1~10モル、より好ましくは、1~5モルである。酸 (c) の使用量は、パラジウム化合物 (a) 1モル当たり、好ましくは1~1000モル、より好ましくは5~500モルである。

【 0 0 3 6 】

触媒組成物の使用法については特に制限はないが、予め (a) ~ (c) の混合物からなる触媒組成物を調製してから反応容器内に添加することが好ましい。触媒組成物を調製する場合には、先ずパラジウム化合物 (a) およびリン二座配位子 (b) を混合し、次いで酸 (c) を混合することが好ましい。触媒組成物の調製に用いる溶媒は、アルコールまたはアセトン、メチルエチルケトン等の非プロトン性有機溶媒であってもよい。

さらに、高い重合活性を維持して長時間の重合を行うという観点から、添加剤 (d) として、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノンの群から選ばれる少なくとも1種のキノン類、を添加することが必要である。添加剤 (d) の使用量はパラジウム化合物 (a) 1モル当たり、好ましくは10~10000モル、より好ましくは50~500モルである。キノン類の添加は、触媒組成物に添加してから反応容器に添加する方法、重合溶剤に添加する方法のいずれであってもよく、必要に応じては反応中に反応容器内に連続的に添加してもよい。

【 0 0 3 7 】

重合溶剤は、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール

の群から選ばれる少なくとも1種のアルコールを20容量%以上含有することが必要である。上述のアルコールの量が20容量%未満では、高い重合活性でポリケトンを製造することが出来なくなる。上述のアルコールの量は好ましくは50容量%以上、より好ましくは75容量%以上である。アルコールの種類は、重合活性、コストの観点からメタノール、エタノールが好ましく、メタノールが特に好ましい。これらのアルコールはその総量が20容量%以上であれば、希釈剤に複数種類混合して用いてもよい。

また、重合溶剤には、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の有機溶媒を使用することが出来る。これらは単独であるいは混合して用いることが出来る。

【0038】

また、重合活性の観点から重合溶剤に水を含有しても良い。酸に硫酸を用いる場合には、適正量の水を使用すると重合活性が飛躍的に高まり特に好ましい。重合溶剤中の水の量は、0.001～50容量%の範囲が望ましい。水の含有量のより好ましい範囲は0.05～20容量%である。

先に述べた触媒組成物および添加剤を上述の重合溶剤中に添加し、オートクレーブ等の反応容器の中で、エチレン性不飽和化合物と一酸化炭素の存在下で下記の条件で重合を行う。

重合温度は75～200℃であることが必要である。重合温度が75℃未満では、高分子量のポリマーは得られるが重合活性が小さく、生産性が低くなる。また、200℃を越えると重合活性が高く生産性は高くなるが、極限粘度2.5 dl/g以上の高分子量のポリケトンを得ることが困難となる。

【0039】

重合活性が高くなる、および、末端基A/末端基Bの比率を小さく出来るという点から、重合圧力は7MPa以上であることが必要であり、より好ましくは8MPa以上、特に好ましくは9MPa以上である。一方、重合圧力が高すぎると重合設備が重厚になり過ぎるため、重合圧力は30MPa以下であることが必要であり、好ましくは20MPa以下である。

一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物の反応容器内での割合は、末端基A/末

端基 B の比率を 3 以下のポリケトンを得るという点から、一酸化炭素／エチレン性不飽和化合物のモル比が $1/1 \sim 1/10$ である。重合活性が高く出来、かつ、末端基 A／末端基 B の比率が小さい、という観点から、一酸化炭素／エチレン性不飽和化合物のモル比は $1/2 \sim 1/5$ であることが好ましい。一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物の添加方法が特に制限はなく、予め両者を混合してから添加しても、また、それぞれ別の供給ラインから添加してもよい。

【 0 0 4 0 】

ポリケトンの重合時間は $1 \sim 24$ 時間であることが必要である。重合時間が 1 時間未満ではポリケトン中の Pd 量が多く、特別な触媒除去工程が必要となり生産性が低下する。一方、重合時間が 24 時間を超えると所定時間あたりのポリケトンの収量が小さくなり生産性が低下する。重合時間は好ましくは $1.5 \sim 10$ 時間、より好ましくは $2 \sim 6$ 時間である。

なお、本発明において重合時間とは、上述の触媒組成物および添加剤、重合溶剤が存在し、上述の重合条件にある反応容器中に、一酸化炭素およびエチレン性不飽和化合物を投入した時点から、温度を下げる、あるいは、内圧を開放する等の実質的に重合反応が起こらない状態にする時点までの時間を意味する。一酸化炭素およびエチレン性不飽和化合物を反応容器内に連続的に投入し、重合生成物を連続的に抜き出す連続的に抜き出す連続重合法においては、投入から抜き出しまでの平均の滞留時間を重合時間とする。

【 0 0 4 1 】

本発明のポリケトンの製造法は、Pd 元素量が 20 ppm 以下のポリケトンを経済的なコストで得るという観点から、重合活性が高いことが望ましい。本発明において重合活性とは、下式 (1) で計算される数値で、この値が大きいほど単位 Pd 量および単位重合時間あたりに得られるポリケトンの量が多いこと、すなわち、同一量のポリケトンを得るために必要な Pd 量が少ないことおよび重合に要する時間が短いことを意味する。

重合活性 (kg / g - Pd · hr) =

ポリケトンの収量 (kg) / [Pd 量 (g) × 重合時間 (hr)] (1)

【 0 0 4 2 】

重合活性が低くても重合時間を長くすればポリケトン中のPd元素量を少なくすることも可能であるが、重合時間を長くした場合には、触媒の失活を抑制するために多量の酸化剤を必要とすること、生産性が低くなること等の問題が生じる。また、同一量のポリケトンを製造した場合、重合活性が低い場合には末端基Aの末端基Bに対する比率が高くなる。

重合活性は $20 \text{ kg} / \text{g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上であることが望ましい。生産性および得られる原料に用いるPdのコストの観点から、重合活性はより好ましくは $25 \text{ kg} / \text{g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上、特に好ましくは $30 \text{ kg} / \text{g-Pd} \cdot \text{hr}$ 以上である。

【0043】

また、触媒の洗浄、除去等の工程を経ることなく、ポリケトン中のPd元素量を 20 ppm 以下とするためには、重合工程のみでPd元素量が 20 ppm 以下のポリケトンを製造することが好ましく、その場合、重合活性($\text{kg} / \text{g-Pd} \cdot \text{hr}$)および重合時間(hr)の積で表される触媒効率($\text{kg} / \text{g-Pd}$)が $50 (\text{kg} / \text{g-Pd})$ 以上であることが好ましい。触媒効率が高ければ高いほどポリケトン中のPd元素量が少なくなるため、触媒効率はより好ましくは 100 以上、さらに好ましくは 200 以上であることが望ましい。

本発明のポリケトンの重合方式としては特に制限はなく、公知の重合方式、製造プロセスを用いることができる。例えば、重合方式としては、液状媒体を使用する懸濁重合法、少量のポリマーに高濃度の触媒溶液を含浸させる気相重合法等が用いられ、プロセスとしては、回分式プロセス、連続式プロセスのいずれであってもよい。

【0044】

以下に、一酸化炭素とエチレンからなるポリケトンの懸濁式重合法を例に重合プロセスの好ましい態様について説明する。

反応に用いる一酸化炭素およびエチレンは1段以上の吸着塔を通し、イオウ分、~~ヤニ分~~、金属カルボニル、メタンやエタン等の不純物を除去、精製する。精製した一酸化炭素およびエチレンを、それぞれあるいは混合してガス圧縮機及び／又は液体圧縮機で反応圧力以上に加圧し、必要に応じて減圧を行ってから所定のモ

ル比率で反応容器中に投入する。一酸化炭素およびエチレンは反応容器の気相部分、液相部分のいずれの相に供給しても良いが、重合の均一性および重合溶剤への溶解性の観点から液相内に供給することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

反応容器はオートクレーブ型、チューブラー型のいずれであってもよい。オートクレーブ型の反応容器を用いる場合には、複数の反応容器を直列に連結して、2段階以上の多段で重合を行っても良い。反応容器内壁はガラスライニングやテフロンライニング等の表面処理を施したものであることが好ましい。

触媒組成物は予め触媒調製器内で調製し、反応容器内に重合開始時あるいは重合時間中に連続的に供給する。

重合溶剤中に触媒組成物および一酸化炭素、エチレンを供給し、反応容器内の温度、圧力を所定の条件として、所定の時間重合を行う。

【 0 0 4 6 】

重合が完了したポリケトン懸濁液の状態では反応容器内から抜き出される。反応容器から抜き出された懸濁液は必要に応じてフラッシュタンクを経て、懸濁液内に残留する未反応の一酸化炭素およびエチレンを除去する。

反応容器およびフラッシュタンクから抜き出される気相成分は、冷却して重合溶剤を取り除いて未反応の一酸化炭素とエチレンに精製した後に圧縮機に戻して再び重合に用いる。

次いで、ポリケトン懸濁液を、湿潤ポリケトン粉体と液体成分とを分離する工程、および、湿潤ポリケトン粉体に残存する液体成分を乾燥、除去する工程の2段階の工程を経てポリケトンを単離する。

【 0 0 4 7 】

ポリケトン懸濁液を湿潤ポリケトン粉体と液体成分とに分離する方法としては、液体サイクロンや遠心沈降機、遠心傾斜機、遠心脱水機等の遠心分級器による分離が好ましい。ポリケトンに残存する触媒組成物の量を減らす、および、乾燥エネルギーを低減する観点から、湿潤ポリケトン粉体中の液体成分の量をポリケトンに対して15～50質量%、より好ましくは18～30質量%となるまで分離することが好ましい。また、遠心分級により得られた湿潤ポリケトン粉体を重

合溶剤に用いた溶媒と同一種類の溶媒を用いて洗浄し、湿潤粉体の液相部分に残存する触媒組成物を希釈した後に再度遠心分級を行う操作を2回以上繰り返行くと、容易にポリケトンに残存する触媒組成物の量を低減することができ好ましい。酸として硫酸を用いる場合には、残存する硫酸を効率的に除去するために水を含有する溶媒で洗浄することが好ましく、さらに30℃以上に加温された水を含有する溶媒で洗浄することがより好ましい。

【0048】

このようにして得られた液体成分を15～50質量%含有する湿潤ポリケトン粉体を残存する重合溶剤を、重合溶剤の沸点以上に加熱することで乾燥、除去する。乾燥方法は、加熱気体を吹き付ける方法、ポリケトン粉体を攪拌しながら加熱気体を通す方法等、公知の装置、方法を用いることが出来る。乾燥速度および乾燥の均一性の観点から、流動層乾燥機が好ましい。乾燥効率およびポリケトンの熱劣化の観点から加熱温度は60～150℃が好ましく、は70～120℃がより好ましい。乾燥機内を通す加熱気体としては窒素が好ましい。

上述のポリケトン懸濁液から除去された液体成分および洗浄に用いた液体成分は、蒸留器を通して高沸点留分（オリゴマー、触媒組成物、キノン類）を除去し、さらに、必要に応じては分留器を通して重合溶剤成分毎に回収される。回収された溶媒は必要に応じて吸着塔を通した後に、触媒調製用溶媒および重合溶剤、洗浄用溶媒として再利用する。

【0049】

高沸点留分は焼成を行い、パラジウム化合物を再生して触媒として再利用する。パラジウム化合物の再生方法としては、たとえば、低沸点留分を窒素等の不活性ガスの存在下で300～1000℃、好ましくは350～700℃で加熱処理を行い、引き続き酸素を10容量%以上含有する雰囲気下で300～1000℃、好ましくは350～700℃の焼成処理を行って得られた焼成物を、酢酸、硝酸等の酸性溶液で処理する。焼成物から酢酸パラジウムに再生する方法としては、例えば、酢酸中に水素等の還元性化合物を添加してパラジウムを還元した後に、濃硝酸を添加して酸化することで高純度の酢酸パラジウムを得ることが出来る。

【 0 0 5 0 】

以上のような製造方法、プロセスから得られたポリケトンには、溶融成形あるいは溶剤に溶解した後に乾式成形、湿式成形を行って成形体とすることが出来る。

溶融成形する場合には、ポリケトンを融点～融点＋50℃に加熱溶融し、公知の成形機により成形することが出来る。成形方法は目的、用途に応じて適宜選定することが出来、圧縮成形、押出成形、ブロー成形、金型成形等を選定することが出来る。

また、ポリケトンに対して0.1～80質量%の水を添加してポリケトンを可塑化し、ポリケトンの融点－10℃以下の温度で成形することも出来る。

溶剤に溶解して成形する場合の溶剤は特に限定されず、ヘキサフルオロイソプロパノール、m-クレゾール、レゾルシン等の有機溶剤、塩化亜鉛溶液、塩化亜鉛／塩化カルシウム溶液等の金属塩溶液などの公知の溶剤を用いることができる。

【 0 0 5 1 】

ポリケトンをこれら溶剤に溶解してドープとした後に、ドープを加熱あるいは凝固剤中に浸漬することでドープから溶剤を抽出、除去し、任意の形状に成形する。ここで、塩化亜鉛や塩化リチウム、塩化カルシウム等のハロゲン化アルカリ金属塩、ハロゲン化アルカリ土類金属塩を主成分とする水溶液を溶剤とする場合、溶解条件や貯蔵条件によってはポリケトンの変性に起因する成形性の低下や成形体の着色が起こる。ポリケトンの熱変性を抑制する観点から、ドープを80℃以上に加温する時間は5時間以内とすることが好ましく、また、ドープ調製から成形までの時間が長い場合には、ドープ調製後は70℃以下に冷却して成形直前に加熱することが望ましい。

【 0 0 5 2 】

凝固剤は、ポリケトンを不溶性の液状媒体が好ましく、安全性、コストの観点から水を80質量%以上含有する水溶液が好ましい。また、ポリケトン成形体の耐熱性の観点から、塩化亜鉛を含有する金属塩溶液を溶剤とする場合には、残存する亜鉛量が20ppm以下となるまで、凝固後さらに塩酸等の酸性溶液で洗浄することが望ましい。

凝固剤中で任意の形状としたポリケトン、引き続き加熱あるいは減圧環境下で凝固剤を抽出、除去することでポリケトン成形体とすることが出来る。加熱により凝固剤を除去する場合の加熱温度は、凝固剤の沸点～ポリケトンの融点が好ましい。

さらに必要に応じては、ポリケトン成形体を引き続き加熱、延伸することで結晶化度が高く、強度、弾性率等の力学的性質に優れる成形体に加工してもよい。加熱、延伸の条件は目的、用途に応じて適宜選定することが出来るが、産業資材繊維用途の場合では、温度 200～270℃で 5～20 倍の範囲が好適であり、延伸を 2 段以上の多段で行い、延伸温度を徐々に高くしていく多段延伸が特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

【発明の実施の形態】

本発明を実施例等により具体的に説明するが、それらは本発明の範囲を限定するものではない。

本発明に用いられる各測定値の測定方法は次の通りである。

(1) 極限粘度 ($[\eta]$)

極限粘度 $[\eta]$ は次の定義式に基づいて求められる値である。

【式 1】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} l m (T - t) / (t \cdot C) \quad (dl/g)$$

式中、 t 及び T は純度 98% 以上のヘキサフルオロイソプロパノール及びヘキサフルオロイソプロパノールに溶解したポリケトンの希釈溶液の 25℃での粘度管の流下時間であり、 C は上記溶液 100 ml 中のグラム単位による溶質質量値である。

【 0 0 5 4 】

(2) 重合活性

単位パラジウム量、単位時間あたりのポリケトンの収量を表す。

重合活性 ($kg/g - Pd \cdot hr$) =

ポリケトンの収量 (kg) / (Pdの量 (g) × 重合時間 (hr))

(3) ポリケトン中の元素量

Pd、P、Zn、Caの各元素について、高周波プラズマ発光分光分析により、公知の方法を用いて測定する。

【0055】

(4) 末端基比率

0.03質量%のテトラメチルシランを含有するd化クロロホルム0.05mlとd化ヘキサフルオロイソプロパノール0.6mlの混合溶液にポリケトン12mgを溶解し、Bruker社製FT-NMR (商品名: DPX-400) を用いて、 ^1H -NMRの測定を行った。テトラメチルシランを基準ピーク (0 ppm) として以下の方法で求める。

4-1) 重合溶剤にメタノールを用いる場合:

3.7 ppm付近に観察されるピーク ($\sim \text{COOCH}_3$ のメチル基の水素に対応するピーク) の面積をM、1.1 ppm付近に観察されるピーク ($\sim \text{CH}_2\text{CH}_3$ のメチル基の水素に対応するピーク) の面積をKとして、 M/K を末端基比率とした。

4-2) 重合溶剤にエタノールを用いる場合:

1.3 ppm付近に観察されるピーク ($\sim \text{COOCH}_2\text{CH}_3$ のメチル基の水素に対応するピーク) の面積をE、(1.1 ppm付近に観察されるピーク ($\sim \text{CH}_2\text{CH}_3$ のメチル基の水素に対応するピーク) の面積をKとして、 E/K を末端基比率とした。

【0056】

(5) 耐熱性

試料5mgを窒素雰囲気下でアルミニウムパンに封入し、パーキンエルマー社製示差熱測定装置Pyris 1 (商品名) を用いて下記条件で測定を行う。

サンプル重量: 1mg

雰囲気: 窒素、流量 = 200 mL/分

温度条件: ① 20℃で1分間保持

② 20℃ → 28.0℃ (昇温速度 = 20℃/分)

③ 280℃→20℃ (降温速度=20℃/分)

④ 20℃→280℃ (升温速度=20℃/分)

⑤ 280℃で10分間保持

⑥ 280℃→20℃ (降温速度=20℃/分)

⑦ 20℃→280℃ (升温速度=20℃/分)

⑦の最後の升温過程で観察される最大の吸熱ピークのピークトップ温度 T_3 を計測する。 T_3 が高いほどポリケトンの熱変性が少なく、耐熱性に優れる。

$T_3 \geq 240^\circ\text{C}$: 耐熱性良好

$T_3 = 230 \sim 240^\circ\text{C}$: 耐熱性不良

$T_3 \leq 230^\circ\text{C}$: 耐熱性極めて不良

【0057】

(6) 溶剤安定性

ポリケトン塩化亜鉛65g、水35gからなる塩化亜鉛水溶液に添加混合し、80℃で2時間攪拌しドープとする。塩化亜鉛水溶液で溶解するポリケトンの濃度は、ドープの粘度が300～500 ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{c} / \text{m}^2$) となるようにポリケトンの極限粘度に応じて変更する。

さらに、このドープを80℃に保温したまま24時間保持し、24時間保持前後のドープについて、東京計器(株)社製B8H型粘度計(商品名)を用いて80℃における溶液粘度を測定する。ドープ調製直後の溶液粘度を η_0 、24時間保温後の溶液粘度を η_{24} とした時に、下式により求められる溶液粘度増加率を溶剤安定性の指標とする。

$$\text{溶液粘度増加率} = (\eta_{24} - \eta_0) / \eta_0 \times 100 \quad (\%)$$

この溶液粘度増加率が小さいほど、金属塩溶剤中での変性が少なく溶剤安定性に優れる。

溶液粘度増加率 $\leq 50\%$: 良好

溶液粘度増加率 $\geq 50 \sim 100\%$: 不良

溶液粘度増加率 $\geq 100\%$: 極めて不良

【0058】

) 融点

(5) の耐熱性試験において1回目の昇温過程②で観察される200～280℃における最大の吸熱ピークのピークトップ温度を融点とする。

(8) 繊維の強度、弾性率

繊維の強伸度は、J I S - L - 1 0 1 3 に基づいて測定する。

【0059】

【実施例1】

酢酸パラジウム25マイクロモル、1, 3-ビス {ジ (2-メトキシフェニル) ホスフィノ} プロパンを30マイクロモルと硫酸1ミリモル及び1, 4-ベンゾキノン2. 5ミリモルをアセトン40ミリリットルに溶解して触媒液とし、この触媒液をメタノール水混合溶媒 (水を12容量%含む) 1000ミリリットルの入った容量2000ミリリットルのステンレス製オートクレーブに投入した。なお、触媒投入前にオートクレーブ中でメタノール水混合溶媒は予め30℃、3 MP a で3回の窒素置換を行った。

【0060】

オートクレーブを密閉後、内容物を攪拌しながら加温し、内温が85℃に達した時点でエチレンを内圧が4. 5 MP a まで加え、続いて一酸化炭素を内圧が9. 0 MP a になるまで加えた。その後、エチレンと一酸化炭素の比率が1 : 1の混合ガスを連続的に供給して内圧を9. 0 MP a、内温を85℃に保ちながら、4時間攪拌を続けた。冷却後、オートクレーブ内気体をパージし、内容物を取り出した。反応溶液を以下の条件で処理した。

得られたポリケトン懸濁液を遠心分離し液体成分が35質量%の湿潤ポリケトン粉体とした後に、2リットルのメタノールで洗浄後、再度濾過、遠心分離を行い液体成分が30質量%の湿潤ポリケトン粉体とし、さらに35℃、2リットルの水で洗浄後、2リットルのメタノール洗浄を行った後に遠心分離を行い液体成分が25質量%の湿潤ポリケトン粉体を得た。この湿潤ポリケトン粉体を窒素雰囲気下、80℃で4時間の乾燥を行い、重合体297 gを得た。

【0061】

^{13}C -NMR及びIRの測定結果から、この重合体は、実質的に一酸化炭素由来の繰り返し単位とエチレン由来の繰り返し単位からなるポリケトンであること

が確かめられ、その融点は 261°C であった。重合活性は $28.0\text{ kg/g-Pd}\cdot\text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 6.2 dl/g という高い値であった。このポリケトン中のPd量は 5 ppm 、P量は 3 ppm であった。また、末端基A/末端基Bの比率は 2.2 であった。得られたポリケトンは平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、嵩密度は 27 g/100ml であった。

このポリケトンは、耐熱性試験において T_g が 241°C 、溶液粘度増加率が 32.0% と共に良好な特性を有していた。

【0062】

【実施例2】

実施例1において、酢酸パラジウム $10\text{ }\mu\text{mol}$ 、 $1,3$ -ビス{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}プロパンを $12\text{ }\mu\text{mol}$ と硫酸 1 mmol 及び $1,4$ -ベンゾキノン 5.0 mmol として、重合時間を 10 時間とする以外は同様にして重合を行い、 274 g のポリケトンを得た。重合活性は $25.7\text{ kg/g-Pd}\cdot\text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 6.3 dl/g であった。このポリケトン中のPd量は 2 ppm 、P量は 1 ppm であった。末端基A/末端基Bの比率は 2.0 であった。このポリケトンは、良好な耐熱性および溶液粘度増加率を有していた。

【0063】

【実施例3】

実施例1において、酢酸パラジウム $15\text{ }\mu\text{mol}$ 、 $1,3$ -ビス{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}プロパンを $18\text{ }\mu\text{mol}$ と硫酸 1 mmol 及び $1,4$ -ベンゾキノン 7.5 mmol として、重合開始前にエチレンを内圧が 5.0 MPa まで加え、次いで一酸化炭素を内圧が 9.0 MPa になるまで加える以外は同様にして反応を行い、 199 g のポリケトンを得た。重合活性は $31.2\text{ kg/g-Pd}\cdot\text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 6.4 dl/g という高い値であった。このポリケトン中のPd量は 3 ppm 、P量は 2 ppm であった。また、末端基A/末端基Bの比率は 1.9 であった。このポリケトンは、耐熱性および溶液粘度増加率ともに優れた性質を有していた。

【0064】

【実施例 4】

実施例 3 において、重合開始前にエチレンを内圧が 5. 0 MP a まで加え、次いで一酸化炭素を内圧が 7. 0 MP a になるまで加えて重合を開始した以外は同様にして反応を行い、1 5 3 g のポリケトンを得た。重合活性は 2 4. 0 k g / g - P d · h r で、 $[\eta]$ は 2. 7 d l / g であった。ポリケトン中の P d 量は 8 p p m、P は 5 p p m であり、末端基 A / 末端基 B の比率は 1. 3 であった。このポリケトンは、耐熱性および溶液粘度増加率ともに優れた性質を有していた。

【0 0 6 5】

【実施例 5】

実施例 4 において、重合開始前にエチレンを内圧が 5. 5 MP a まで加え、次いで一酸化炭素を内圧が 7. 0 MP a になるまで加えて重合を開始した以外は同様にして反応を行い、1 1 9 g のポリケトンを得た。重合活性は 1 8. 7 k g / g - P d · h r で、 $[\eta]$ は 2. 6 d l / g であった。このポリケトン中の P d 量は 9 p p m、P 量は 6 p p m であった。末端基 A / 末端基 B の比率は、0. 9 であった。このポリケトンは、耐熱性および溶液粘度増加率ともに優れた性質を有していた。

【0 0 6 6】

【実施例 6】

実施例 1 において、重合溶剤を水を 2 0 容量% 含んだエタノールとする以外は同様にして反応を行い、3 2 1 g のポリケトンを得た。重合活性は 3 0. 1 k g / g - P d · h r で、 $[\eta]$ は 6. 5 d l / g であった。このポリケトン中の P d 量は 5 p p m、P 量は 4 p p m であった。末端基 A / 末端基 B の比率は、2. 7 であった。このポリケトンは、耐熱性および溶液粘度増加率ともに優れた性質を有していた。

【0 0 6 7】

【実施例 7】

実施例 1 において、硫酸に替わりメタンスルホン酸を用いること、ベンゾキノンの代わりにナフトキノンを用いること、重合溶剤中を水を 0. 1 容量% 含有す

るメタノールとする以外は同様にして重合を行い、227 gのポリケトンを得た。重合活性は $21.3 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 6.3 dl/g であった。このポリケトン中のPd量は7 ppm、P量は10 ppmであった。末端基A/末端基Bの比率は、2.5であった。このポリケトンは、耐熱性および溶液粘度増加率ともに優れた性質を有していた。

【0068】

【比較例1】

酢酸パラジウム1.65ミリモル、1,3-ビス{ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ}プロパンを1.98ミリモルとトリフルオロ酢酸33.0ミリモル及び1,4-ベンゾキノン330ミリモルをアセトン500 mlに溶解して触媒液とした。この触媒液をメタノール27リットルの入った容量55リットルのステンレス製オートクレーブに投入した。なお、触媒投入前にオートクレーブ中でメタノールは予め30℃、3 MPaで3回の窒素置換を行った。

【0069】

オートクレーブを密閉後、内容物を攪拌しながら加温し、内温が80℃に達した時点でエチレンと一酸化炭素の比率が1:1の混合ガスを連続的に供給して内圧を5.5 MPaまで上げた後に、内圧を5.5 MPa、内温を80℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。冷却後、オートクレーブ内気体をパージし、内容物を取り出した。反応溶液を濾過し、36リットルのメタノールで洗浄を行った後に減圧乾燥し、重合体879 gを得た。重合活性は $5.0 \text{ kg/g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は 4.6 dl/g 、平均粒径が1.5 mm、嵩密度は 21 g/100 ml であった。

このポリケトン中のPd量は155 ppm、P量は130 ppmと非常に多く、末端基A/末端基Bの比率は4.9といずれも本発明の範囲外のものであった。このポリケトンは耐熱性試験において T_g が215℃、溶液粘度増加率が105.5%と共に極めて不良であった。

【0070】

【比較例2】

比較例1において反応時間を4時間とする以外は同様にして反応を行い、重合

体 3 3 7 4 g を得た。重合活性は $4.8 \text{ kg} / \text{g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は $5.9 \text{ dl} / \text{g}$ であった。このポリケトン中の Pd 量は 44 ppm 、P 量は 30 ppm と非常に多く、末端基 A / 末端基 B の比率は 3.3 といずれも本発明の範囲外のものであった。このポリケトンは、耐熱性および溶液粘度増加率ともに不良であった。

【 0 0 7 1 】

【比較例 3】

実施例 4 において反応時間を 30 分とする以外は同様にして反応を行い、20.0 g の重合体を得た。重合活性は $25.1 \text{ kg} / \text{g-Pd} \cdot \text{hr}$ で、 $[\eta]$ は $2.5 \text{ dl} / \text{g}$ であった。このポリケトン中の Pd 量は 70 ppm 、P 量は 72 ppm と非常に多く本発明の範囲外のものであった。末端基 A / 末端基 B の比率は 1.8 であった。このポリケトンは、溶液粘度増加率は良好であったが、耐熱性が不良であった。

【 0 0 7 2 】

【比較例 4】

比較例 2 において、反応終了後取り出されたポリケトン—メタノール懸濁液 200 ミリリットルを 2, 4-ペンタンジオン 500 ミリリットルで洗浄る過後、重合体を 500 ミリリットルの 2, 4-ペンタンジオンに加えて攪拌下、 120°C 、6 時間の処理を行った後に、メタノールで洗浄、減圧乾燥し 50 g の重合体を得た。

このポリケトンは、 $[\eta]$ は 5.9 と比較例 2 と同一であり、後処理により Pd 量は 5 ppm 、P 量は 6 ppm と減少していた。しかし、末端基 A / 末端基 B の比率は 3.3 と本発明の範囲外のものであった。このポリケトンは、耐熱性は比較例 2 より改善され良好となったが、溶液粘度増加率が不十分なままであった。

【 0 0 7 3 】

【比較例 5】

比較例 2 において、4 時間の重合後に冷却し、内温が 60°C まで下がった時点で内圧を 0.3 MPa まで減圧および窒素パージし、33 ミリモルの 1, 3-ビ

ス（ジ（2-メトキシフェニル）ホスフィノ）プロパンを含有するアセトン溶液 1 リットルを注入した。注入後引き続き、内温を 1 1 0℃まで上げて 1 5 分間攪拌した。攪拌停止後、再度冷却後オートクレーブ内気体をパージし、内容物を取り出した。反応溶液を濾過し、2 7 リットルのメタノールで洗浄を行った後に、1 8 リットルのアセトンで洗浄し、さらに 1 8 リットルのメタノールで洗浄の 3 段階の洗浄を行った後に減圧乾燥し、重合体 3 5 1 4 g を得た。

このポリケトン $[\eta]$ は 5. 8 と比較例 2 とほぼ同一であり、後処理により Pd 量は 3 p p m、P 量は 1 3 p p m と減少していた。しかし、末端基 A / 末端基 B の比率は 3. 4 と本発明の範囲外のものであった。このポリケトンは、耐熱性は比較例 2 より改善されたが、溶液粘度増加率が不十分なままであった。

【 0 0 7 4 】

【比較例 6】

実施例 1 において、酢酸パラジウムを 5 0 マイクロモル、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパンを 6 0 マイクロモルとトリフルオロ酢酸 1 ミリモル及び 1, 4-ベンゾキノン 1 0 ミリモルをアセトン 8 0 ミリリットルに溶解して触媒液とし、エチレンを内圧が 3. 5 M P a になるまで投入後、一酸化炭素を内圧が 7. 0 M P a になるまで加えて反応を開始し、その後反応を内圧 7. 0 M P a、温度 9 0℃で行う以外は同様にして、4 時間の反応を行い、3 2 8 g のポリケトンを得た。

重合活性は 1 5. 4 k g / g - P d · h r であり、このポリケトン中の Pd 量は 1 3 p p m、P 量は 1 1 p p m であった。末端基 A / 末端基 B の比率は 2. 9 であったものの、 $[\eta]$ が 1. 5 d l / g と産業資材用原料としては不十分であり、本発明の範囲外のものであった。さらにこのポリケトンは、耐熱性、溶液粘度増加率ともに不良であった。

【 0 0 7 5 】

【比較例 7】

比較例 2 において、重合溶剤をアセトン 2 7 リットルとし、重合後の洗浄を 3 6 リットルのアセトンで行う以外は同様にして、4 時間の重合および洗浄、乾燥を行い $[\eta]$ 6. 7 d l / g のポリケトン 4 9 2 g を得た。重合活性は 0. 7 k

$g / g - Pd \cdot hr$ と全く不十分であった。このポリケトン中の Pd 量は $280 ppm$ 、 P 量は $90 ppm$ と非常に多く本発明の範囲外のものであった。NMR で観察したところ、このポリケトンにはアルキルエステル末端基（末端基 A）はないことが確認された。このポリケトンは、耐熱性が極めて不良であった。

【 0 0 7 6 】

【比較例 8】

比較例 2 において、重合溶剤を水を 12 容量%含有するメチルエチルケトン 27 リットルとし、重合後の洗浄を 36 リットルのメチルエチルケトンで行う以外は同様にして、4 時間の重合および洗浄、乾燥を行い $[\eta] 6.5 dl / g$ のポリケトン 2320 g を得た。重合活性は $3.3 kg / g - Pd \cdot hr$ であった。このポリケトン中の Pd 量は $45 ppm$ 、 P 量は $25 ppm$ と多く本発明の範囲外のものであった。NMR で観察したところ、このポリケトンにはアルキルエステル末端基（末端基 A）はないことが確認された。このポリケトンは溶液粘度増加率は良好であったものの、耐熱性が不十分であった。

これらの実施例および比較例の結果をまとめたものを表 1 に示す。

実施例 1 ～ 7 のポリケトンは本発明の請求の範囲内の $[\eta]$ 、 Pd 元素量、末端基比率を具備しており、耐熱性および溶液粘度増加率の両方で優れた性質を示している。一方、比較例 1 ～ 8 のポリケトンは、 $[\eta]$ 、 Pd 元素量、末端基比率の少なくとも 1 つが本発明の範囲外の性質であり、耐熱性、溶液粘度増加率のいずれか、または、その両方で本発明のポリケトンに劣るものである。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

表 1

	重合活性 kg/g-Pd・hr	重合時間 hr	触媒効率 kg/g-Pd	[η] dl/g	ポリマー中元素量		末端基比率 末端基 A / 末端基 B	T _g ℃	ドーパのポリ マー濃度 wt%	溶液粘度増 加率 %
					Pd	P				
実施例 1	28.0	4	112.0	6.2	5	3	2.2	241	7.5	32.0
実施例 2	25.7	10	257.0	6.3	2	1	2.0	245	7.5	29.3
実施例 3	31.2	4	124.8	6.4	3	2	1.9	244	7.4	27.5
実施例 4	24.0	4	96.0	2.7	8	5	1.3	242	14.5	34.5
実施例 5	18.7	4	74.8	2.6	9	6	0.9	240	15.0	38.9
実施例 6	30.1	4	120.4	6.5	5	4	2.7	242	7.3	42.5
実施例 7	21.3	4	85.2	6.3	7	10	2.5	240	7.5	40.1
比較例 1	5.0	1	5	4.6	155	130	4.9	215	9.5	105.5
比較例 2	4.8	4	19.2	5.9	44	30	3.3	231	7.8	57.1
比較例 3	25.1	0.5	12.6	2.5	70	72	1.8	225	15.5	38.9
比較例 4	4.8	4	19.2	5.9	5	6	3.3	241	7.8	53.2
比較例 5	5.0	4	19.8	5.8	9	13	3.4	230	7.9	55.0
比較例 6	15.4	4	61.6	1.5	13	11	2.9	223	23.0	60.1
比較例 7	0.7	4	2.8	6.7	280	90	0.0	n.d.	7.1	96.5
比較例 8	3.3	4	13.2	6.5	45	25	0.0	233	7.3	22.3

n.d.: ピークが観察されず

【 0 0 7 8 】

【実施例 8】

実施例 2 で重合したポリケトン を、塩化カルシウム 3 0 質量% / 塩化亜鉛 2 2 質量% / 塩化リチウム 1 0 質量% を含有する水溶液に溶解して、ポリケトン濃度 6 . 5 質量% のドープを得た。得られたドープを 8 0 ℃ に加温し、紡口径 0 . 1 5 mm ϕ 、ホール数 2 5 0 の紡口より 1 0 mm のエアーギャップを通した後に、2 質量% の塩化カルシウム、1 . 1 質量% の塩化亜鉛、0 . 5 質量% の塩化リチウムおよび 0 . 1 質量% の塩酸を含有する - 2 ℃ の水からなる凝固浴中に押し出した。紡糸性は良好で 6 時間の紡糸中に押出圧力の上昇や紡口詰まり、糸切れ等のトラブルは一度も生じなかった。

引き続き、糸条を 4 0 ℃ の 0 . 1 質量% の塩酸水溶液で 1 分間、さらに、4 0 ℃ の水で 1 分間洗浄した後に、IRGANOX (登録商標、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s 社製) 1 0 9 8、IRGANOX (登録商標、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s 社製) 1 0 7 6 をそれぞれ 0 . 0 5 質量% づつ (対ポリケトン) 配合した後に、2 2 5 ℃ にて定長乾燥した。

【 0 0 7 9 】

乾燥した繊維に、ステアрилホスフェートカリウム塩水分散液を給油し、引き続き 2 2 5 ℃ / 2 4 0 ℃ / 2 5 0 ℃ / 2 5 7 ℃ でそれぞれ 6 . 5 倍 / 1 . 5 倍 / 1 . 3 倍 / 1 . 2 倍の、トータル 1 5 . 2 倍の 4 段延伸を行い、総繊度 2 5 0 d t e x のポリケトン繊維を得た。この繊維は、融点 2 6 8 ℃、強度 1 7 . 5 c N / d t e x、伸度 5 . 6 %、弾性率 3 6 5 c N / d t e x と産業資材として極めて優れた熱的、機械的特性を有していた。

このポリケトン繊維の極限粘度は 3 . 7 であり、繊維に残存する金属元素量を測定したところ、P d 元素量 2 p p m、Z n 元素量 9 p p m、C a 元素量 8 p p m と少量の残存金属があるのみであった。また、この繊維をメチルエチルケトンにて 8 0 ℃、4 時間のソックスレー抽出を行い、熱安定剤を抽出除去した後に末端構造を測定したところ末端基 A / 末端基 B の当量比は 2 . 1 であった。

【 0 0 8 0 】

【比較例 9】

比較例 1 で重合したポリケトンを、実施例 8 と同じ条件、方法で紡糸、洗浄、乾燥、延伸を行った。6 時間の紡糸の間で 8 0 % の押出圧力の上昇が観察され、6 時間後に紡口から押し出されたドープは黄色に着色していた。また、紡糸開始 3 時間までは紡糸性に問題はなかったが、3 時間以降で計 8 回の単糸切れが観察された。また、延伸工程においても、紡糸開始後 3 時間以降に押し出されたドープから紡糸された糸では毛羽や単糸切れが多発した。

得られた繊維は、総繊度 260 cN/dtex 、融点 267°C 、強度 15.2 cN/dtex 、伸度 5.1% 、弾性率 355 cN/dtex であった。この繊維の $[\eta]$ は 2.7 であり、繊維中に残存する金属元素量は、Pd 元素量 145 ppm 、Zn 元素量 30 ppm 、Ca 元素量 20 ppm と非常に多量の金属元素を含有していた。また、実施例 8 と同様の処理をして末端構造を調べたところ末端基 A / 末端基 B の当量比は 4.3 であった。

【0081】

【比較例 10】

比較例 2 で重合したポリケトンを、実施例 8 と同じ条件、方法で紡糸、洗浄、乾燥、延伸を行った。6 時間の紡糸の過程で、紡口詰まりや糸切れ等は観察されなかったが、6 時間の間に 15% の押出圧力の上昇が観察され、6 時間後に紡口から押し出されたドープは薄い黄色に着色していた。

得られた繊維は、総繊度 252 cN/dtex 、融点 268°C 、強度 17.3 cN/dtex 、伸度 5.6% 、弾性率 366 cN/dtex であった。この繊維は $[\eta]$ が 3.2 であり、繊維中に残存する金属元素量は、Pd 元素量 40 ppm 、Zn 元素量 22 ppm 、Ca 元素量 15 ppm と多量の金属元素を含有していた。末端基 A / 末端基 B の当量比は 3.1 であった。

【0082】

【比較例 11】

比較例 6 で重合したポリケトンを、ポリマー濃度を 22 質量%とする以外は実施例 1 と同様にして紡糸、乾燥、延伸を行った。紡糸性は極めて不良で、分子量が低すぎるため凝固した糸の強度が低く、凝固浴から引き上げる際に単糸切れ、

断糸が多発した。また、高倍率の延伸では断糸したため、延伸条件を 2 2 5 °C / 2 4 0 °C / 2 5 5 °C で 6 倍 / 1 . 5 倍 / 1 . 2 5 倍のトータル 1 1 . 3 倍の 3 段延伸とした。

得られた繊維は、総繊度 1 2 1 0 c N / d t e x、融点 2 6 3 °C、強度 8 . 2 c N / d t e x、伸度 7 . 4 %、弾性率 1 5 9 c N / d t e x と不十分なものであった。この繊維は末端基 A / 末端基 B の当量比は 2 . 3、繊維中に残存する金属元素量は、P d 元素量 1 0 p p m、Z n 元素量 1 8 p p m、C a 元素量 1 0 p p m であったが、 $[\eta]$ が 1 . 2 と全く不十分であった。

【 0 0 8 3 】

【発明の効果】

短時間の重合工程で製造可能であり、かつ、過剰な洗浄工程を必要とせず生産性の高い方法で得られるポリケトンであって、高強度、高弾性率、高融点の優れた機械的、熱的特性を発現可能であり、かつ、加熱や溶剤への溶解等の成形加工時の耐熱性、耐溶剤性に優れ、製造時の劣化が少なく、熱特性の優れる成形体を安定した品質で製造可能なポリケトンが提供できた。

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-069569

受付番号

50200355463

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 3月14日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社